

Ausgegangen wurde von den logarithmisch berechneten Einzelwerten (abgerundet in Tabelle 2).

Es ergibt sich:

Durchschnitt aus 25 Meßwerten, $\bar{x} = 49,65$ mg Fe;
Wiederhol-Straubereich (ein Beobachter an einem Meßgerät = $\pm (3sw) = \pm 0,44$ mg Fe;
Vertrauensbereich = $\pm a \cdot (3sw) = \pm 0,10$ mg Fe.

Es wurden:

vorgelegt = 49,69 mg Fe;
gefunden = 49,65 \pm 0,10 mg Fe.

Das Ergebnis besagt, daß für 25 Messungen der wahre Wert 49,69 mg Fe in dem Vertrauensbereich liegen muß, der sich von 49,55 bis 49,75 mg Fe erstreckt. Diese Aussage gründet sich, eine Gaußsche Normalverteilung vorausgesetzt, entsprechend der 3 σ -Regel auf eine statistische Sicherheit von 99,73 %.

Der Variationskoeffizient, $V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$ %, beträgt 0,3 %.

Störungen

Es stören diejenigen Ionen, deren scheinbare Redox-Potentiale etwa zwischen dem Redox-Potential des Kakothelins und dem der Diphenylaminsulfonsäure liegen. Z. B.: Cu^{2+} , V^{5+} , Mo^{6+} , U^{6+} . Weiterhin stören solche Anionen, die das Potential des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Systems nach unedleren Werten absenken⁷⁾, z. B.: F^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- . Ferner stört NO_3^- den Indikatorschlag der Diphenylaminsulfonsäure.

Dem Leiter des Untersuchungslaboratoriums, Herrn W. Johannsen, danke ich für Unterstützung dieser Arbeit.

Eingeg. am 12. Februar 1954 [A 567]

Zuschriften

Über das Dithioglykolid und über Polythioglykolide

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. G. WIEHLER

Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bildung von Dithioglykolid und anderen Kondensationsprodukten aus Thioglykolsäure¹⁾ hielten wir es für möglich, von α -Mercapto-carbonsäuren aus in die unbekannte Klasse der 2,5-Dioxo-1,4-dithiane zu gelangen.

Überraschenderweise spaltet aber die Thioglykolsäure viel leichter Wasser ab als α -Mercapto-propionsäure (Thiomilchsäure), α -Mercapto-phenyllessigsäure (Thiomandelsäure) und α -Mercapto-diphenyllessigsäure (Thiobenzilsäure). Aus diesen Säuren ließ sich auch unter verschärften Bedingungen nur sehr schwierig Wasser herausbrechen.

Kondensationsreaktionen beim Erhitzen von Thioglykolsäure²⁾ zeigten, daß das erste Produkt der Wasserabspaltung (früher als Polythioglykolid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}_2$)_x oder ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2$)_x bezeichnet) ein linearer Polythioglykolsäureester $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})_n\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (I) sein muß³⁾. Kürzere Ketten ($n = 1-3$) bilden viskose Flüssigkeiten, längere Ketten ($n = 4$ bis etwa 20) feste, amorphe Substanzen.

Mehrtägiges Erhitzen von Thioglykolsäure im Stickstoff-Strom bei 130–140 °C gibt zur Hälfte zähflüssige niedermolekulare Kondensationsprodukte (Molgew. etwa 400), zur anderen Hälfte ein Gemisch fester Polythioglykolsäureester verschiedener Kettenlänge (bis Molgew. etwa 1500) (Fp je nach Kondensationsgrad 60–65 °C, 87–99 °C, 100–112 °C, 122–126 °C). Gute Lösungsmittel sind Dioxan, Dimethylformamid, Pyridin oder heißes Cyclohexanon⁴⁾. Die Molgewichte wurden durch Titration der SH-Endgruppen in Dimethylformamid (1960, 1310), kryoskopisch in Phenol (500, 1150) und ebullioskopisch in Pyridin (1400)⁵⁾ ermittelt. Titration der COOH-Endgruppen mittels Alkali gelang nicht⁶⁾.

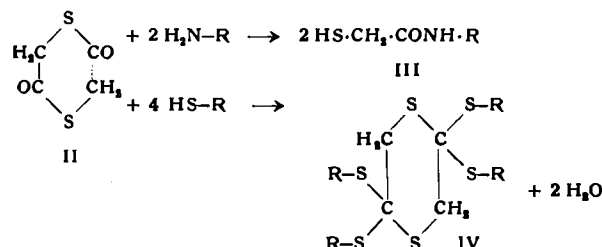
Die Labilität der COS-Bindung der Polythioglykolsäureester (I) ermöglicht die Darstellung von Thioglykolsäureamid, Thioglykolsäureanilid und anderen Säureamiden, von Thioglykolsäurehydrazid sowie die Einführung von Thioglykoly-Resten in NH_2 -Gruppen der verschiedensten Art⁷⁾. Bei solchen Ringsprengungen neu entstehende SH-Gruppen sind reaktionsfähig, etwa mit Eiweißstoffen. Zugleich sehen wir hierin eine Möglichkeit, bei der Destillation von Thioglykolsäure anfallende Rückstände zu verwerten.

Diesen Befunden nach befindet sich das Dithioglykolid (II) u. E. nicht unter den ersten Kondensationsprodukten der Thioglykolsäure, sondern wird sekundär durch thermische Zersetzung der kurz- oder langkettigen Polythioglykolsäureester im Vakuum gebildet. Es läßt sich auch aus Rückständen der Thioglykolsäure-Destillation gewinnen. Mit anderen Methoden und Katalysatoren,

z. B. der azeotropen Destillation der Thioglykolsäure in Benzol (und Homologen) mit Zinkchlorid oder p-Toluolsulfonsäure, der Wasserabspaltung in der Gasphase an erhitztem Kieselgel⁸⁾ oder der Abspaltung von Kochsalz aus dem Natriumsalz der Chlorthioessigsäure⁹⁾ konnte keine andere Darstellungsmethode für II gefunden werden.

II kann besonders gut aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert und gereinigt werden. Es sublimiert rasch im Hochvakuum bei 70–80 °C Badtemperatur; Fp 96,5–97,5 °C¹⁰⁾ (nicht wie früher angegeben 119,3 °C). Kryoskopische Molgew.-Bestimmungen sind in Phenol, Campher und Naphthalin möglich. Das UR-Spektrum zeigt eine für CO-Gruppen charakteristische Absorptionsbande, aber keine Enolstruktur¹¹⁾.

II wird als innerer Ester leicht durch Alkalien (Hydrolyse) und Amine aufgesprengt, wobei mit Aminen die gleichen Reaktionsprodukte (III) wie aus den Polythioglykolsäureestern (vgl. oben) entstehen.



Mercaptane bilden in Gegenwart von HCl fast quantitativ Mercaptole (IV), z. B.:

- IVa: Dithioglykolid + Thioglykolsäure, Fp 204 °C (Zers.)
IVb: Dithioglykolid + Thioglykolsäure-äthylester, Fp 93–93,5 °C.
IVc: Dithioglykolid + Thiohydracrylsäure, Fp 181–182,5 °C (Zers.)
IVd: Dithioglykolid + Benzylmercaptan, Fp 154,5–155 °C
IVe: Dithioglykolid + Thiophenol, Fp 190 °C (Zers.).

Die Reaktion gelingt nicht mit sek. oder tert. Mercaptanen¹²⁾. Die Mercaptole zeigen mit konz. Schwefelsäure Halochromie.

Die rasche Bildung von IVa ist von besonderem Interesse, da die direkte Darstellung aus Thioglykolsäure und konz. Salzsäure mehrere Wochen erfordert¹³⁾. Sie beweist, daß Thioglykolsäure und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur zuerst langsam Dithioglykolid bilden, das dann rasch zum Mercaptol IVa weiter reagiert¹⁴⁾. Zur präparativen Darstellung der Tetracarbonsäure aus Thioglykolsäure können z. B. auch HBr oder Bortrifluorid-ätherat benutzt werden.

Die Untersuchungen erfreuen sich der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den „Fonds der Chemie“.

Eingeg. am 26. April 1954 [Z 105]

¹⁾ Nach R. Kuhn, G. Quadbeck u. E. Röhm, Chem. Ber. 86, 468 [1953].

²⁾ F. Arndt u. N. Bekir, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2390 [1930].

³⁾ Im Kupferblock mit Kurzthermometer. Den gleichen Fp besaß ein Dithioglykolid-Präparat, das nach unserer Vorschrift im Ammoniaklaboratorium Oppau der BASF in Ludwigshafen/Rh. auf Veranlassung von Dr. M. Jahrsdorfer dargestellt und uns gestiftet wurde.

⁴⁾ Die Aufnahme des UR-Spektrums verdanken wir der großen Freundlichkeit von Prof. Dr. W. E. Parham vom Institute of Technology der Universität in Minneapolis/USA.

⁵⁾ Die in etwa vergleichbaren Ringsysteme des Glykolids, Lactids, Benzilids und des Diketopiperazins reagieren Mercaptanen gegenüber nicht als γ -Diketone.

⁶⁾ A. Schöberl u. G. Wiehler, diese Ztschr. 65, 33 [1953].

⁷⁾ Vgl. A. Schöberl, ebenda 64, 82 [1952].

¹⁾ A. Schöberl u. F. Krumei, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 371 [1944].

²⁾ Die Fa. E. Merck, Darmstadt, stellte wiederum größere Mengen Thioglykolsäure zur Verfügung.

³⁾ In der Reihe der α -Oxycarbonsäuren ist die Bildung solcher analog gebauter Polyester bekannt.

⁴⁾ Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, unterstützten uns durch Vermittlung von Prof. Dr. O. Bayer mehrfach durch Überlassung von Chemikalien.

⁵⁾ Diese Bestimmung ließ dankenswerterweise Prof. Dr. O. Bayer im wissenschaftl. Labor. der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für uns durchführen.

⁶⁾ Diese Methode konnte S. Bezzi, Gazz. chim. Ital. 68, 215 [1938] mit Erfolg bei den alkalibeständigen Polyacetylmilchsäuren verwenden.

⁷⁾ Vgl. A. Schöberl, diese Ztschr. 60, 7 [1948].